

L9 ANSWER 37 OF 103 CA COPYRIGHT 2005 ACS on STN
 AN 127:18078 CA
 ED Entered STN: 08 Jul 1997
 TI Two-liquid-type polyurethane elastomer compositions with good physical strength and weather resistance and manufacture of polyurethane elastomers
 IN Anzai, Hironao; Nomura, Koji; Hayafuku, Hiroshi; Wada, Hachiro; Konishi, Shin
 PA Nippon Polyurethane Industry Co., Ltd., Japan
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 9 pp.
 CODEN: JKXXAF
 DT Patent
 LA Japanese
 IC ICM C08G018-10
 ICS C08G018-32; C08G018-66; C08G018-79
 CC 35-2 (Chemistry of Synthetic High Polymers)
 Section cross-reference(s): 39

FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 09104733	A2	19970422	JP 1995-289432	19951011
	JP 3341274	B2	20021105		
PRAI	JP 1995-289432		19951011		

CLASS

	PATENT NO.	CLASS	PATENT FAMILY CLASSIFICATION CODES
	JP 09104733	ICM	C08G018-10
		ICS	C08G018-32; C08G018-66; C08G018-79
	JP 09104733	ECLA	C08G018/10+18/32A5; C08G018/79D4

AB Title compns. comprise (A) NCO-terminated **prepolymers** prepared from modified hexamethylene **diisocyanate** (I) containing **isocyanurate** rings as polyisocyanates and polyester polyols and (B) 1,4-bis(2-hydroxyethoxy)benzene(II) and trimethylolpropane (III) as curing agents. Alternatively, the NCO-terminated **prepolymers** for title compns. are prepared from modified I containing urethodione and **isocyanurate** rings. The manufacture consists of mixing the above compns. having NCO of A/OH of B mol. ratio 0.8-1.2, pouring in a mold, and molding. Thus, 100 parts a **prepolymer** prepared from 53 parts **isocyanurated** I and 100 parts poly(ethylene adipate)diol having NCO/OH 2.1, 2.8 parts II and 2.8 parts III were mixed, cured, and aged to give an elastomer showing good heat and weather resistance.

ST polyurethane **isocyanurate** urethodione hexamethylene **diisocyanate**; heat resistance polyurethane elastomer polyester polyol; weather resistance elastomer polyurethane **curing agent**

IT Polyurethanes, preparation
 RL: IMF (Industrial manufacture); POF (Polymer in formulation); PRP (Properties); TEM (Technical or engineered material use); PREP (Preparation); USES (Uses)
 (polyether-, elastomers; two-liquid-type polyurethane elastomer compns. and manufacture of the elastomers with good resistance to weather and heat)

IT Crosslinking agents
 Heat-resistant materials
 (two-liquid-type polyurethane elastomer compns. and manufacture of the elastomers with good resistance to weather and heat)

IT Urethane rubber, preparation
 RL: IMF (Industrial manufacture); POF (Polymer in formulation); PRP (Properties); TEM (Technical or engineered material use); PREP (Preparation); USES (Uses)
 (two-liquid-type polyurethane elastomer compns. and manufacture of the elastomers with good resistance to weather and heat)

IT 77-99-6 104-38-1
 RL: MOA (Modifier or additive use); PEP (Physical, engineering or chemical process); PRP (Properties); TEM (Technical or engineered material use);

PROC (Process); USES (Uses)

(curing agents; two-liquid-type polyurethane elastomer compns.

and manufacture of the elastomers with good resistance to weather and heat)

IT 822-06-0DP, urethodione and **isocyanurate** group-containing, reaction products with polyester-polyols 24938-37-2DP, Adipic acid-ethylene glycol copolymer, reaction products with urethodione and **isocyanurate** group-containing polyisocyanates and polyols 25103-87-1DP, Adipic acid-butylene glycol copolymer, reaction products with urethodione and **isocyanurate** group-containing polyisocyanates and polyols 26570-73-0DP, Adipic acid-butylene glycol-ethylene glycol copolymer, reaction products with urethodione and **isocyanurate** group-containing polyisocyanates and polyols 79914-06-0DP, Hexamethylene **diisocyanate**-neopentyl glycol copolymer, urethodione and **isocyanurate** group-containing, reaction products with polyether-polyols 169196-93-4DP, **isocyanurate** group-containing, reaction products with polyether-polyols

RL: IMF (Industrial manufacture); POF (Polymer in formulation); PRP (Properties); TEM (Technical or engineered material use); PREP (Preparation); USES (Uses)

(two-liquid-type polyurethane elastomer compns. and manufacture of the elastomers with good resistance to weather and heat)

Disclaimer:

This English translation is produced by machine translation and may contain errors. The JPO, the NCIP, and those who drafted this document in the original language are not responsible for the result of the translation.

Notes:

1. Untranslatable words are replaced with asterisks (****).
2. Texts in the figures are not translated and shown as it is.

Translated: 06:53:15 JST 08/26/2005

Dictionary: Last updated 10/12/2004 / Priority: 1. Chemistry

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The polyester system NCO group end prepolymer component which consists of the isocyanurate ring content denaturation object and polyester polyol of hexamethylene di-isocyanate as (A) poly isocyanate in a polyurethane elastomer composition, The polyurethane elastomer composition for 2 liquid casting characterized by consisting of 1 and 4-screw (2-hydroxy ethoxy) benzene and trimethylol propane as a (B) curing agent.

[Claim 2] The polyester system NCO group end prepolymer component which consists of the urethodione ring and the isocyanurate ring content denaturation object, and polyester polyol of hexamethylene di-isocyanate as (A) poly isocyanate in a polyurethane elastomer composition, The polyurethane elastomer composition for 2 liquid casting characterized by consisting of 1 and 4-screw (2-hydroxy ethoxy) benzene and trimethylol propane as a (B) curing agent.

[Claim 3] The manufacture method of the polyurethane elastomer which carries out mixed churning of the molar ratio of the NCO group / active hydrogen group of the (A) component and the (B) component by 0.8-1.2, and is characterized by pouring in and molding into a mold using Claim 1 and the polyurethane elastomer composition for 2 liquid casting given in 2.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]**[0001]**

[Field of the Invention] This invention relates to the manufacture method of the polyurethane elastomer composition for 2 liquid casting, and a polyurethane elastomer. Furthermore, it is the polyurethane elastomer composition for 2 liquid casting which consists of a polyester system isocyanate group end prepolymer and the specific polyol mixture as a curing agent in detail, and is related with the elastomer which has the outstanding physical strength and weatherability.

[0002]

[Description of the Prior Art] After the polyurethane elastomer for casting making tolylene diisocyanate and polyol react for example and making it into an NCO group end prepolymer generally, 4 and 4'-methylene screw (2-chloroaniline), 4, and 4'-diamino diphenylmethane, 4, and 4'-diamino diphenyl ether etc. is used as a curing agent. [the polyurethane elastomer obtained using such a presentation] There was discoloration by light for the poly isocyanate of an aromatic series system, on the other hand, the oxidation by storage or contact with the air by handling being inadequate and the decomposition by heat melting progressed, the amine of the curing agent influenced greatly whenever [color tone / of the increase of whenever / coloring /, and mold goods /, and coloring], and the use was restricted. It is made to react to JP,H6-306141,A with polyether polyol, using dicyclohexylmethane diisocyanate as a part of poly isocyanate, and is made the NCO group end prepolymer. Although this invention aims at acquiring improvement of workability, and outstanding physical properties, it has not resulted to a weatherproof improvement.

[0003]

[Problem to be solved by the invention] The result of having repeated research wholeheartedly in order that this invention person etc. might improve weatherability in the conventional casting technology, As poly isocyanate for polyester system NCO group end prepolymers, the isocyanurate ring content denaturation object of hexamethylene di-isocyanate Use (it abbreviates to the nurate denaturation object of HDI hereafter), and Or the urethodione ring and isocyanurate ring content denaturation object of hexamethylene di-isocyanate Header this invention was reached [that it is improvable and] by using specific polyol mixture as the polyester system NCO group end prepolymer component which consists of (it abbreviates to the urethodione / nurate denaturation object of HDI hereafter), and polyester polyol, and a curing agent.

[0004]

[Means for solving problem] Namely, the polyester system NCO group end prepolymer component to which this invention changes from the nurate denaturation object and polyester polyol of HDI as (A) poly isocyanate in a polyurethane elastomer composition, It is the polyurethane elastomer composition for 2 liquid casting characterized by consisting of 1 and 4-screw (2-hydroxy ethoxy) benzene (it abbreviating to BHEB hereafter), and trimethylol propane (it abbreviating to TMP hereafter) as a (B) curing agent. The polyester system isocyanate group end prepolymer component to which this invention changes from the urethodione / nurate denaturation object, and polyester polyol of HDI as (A) poly isocyanate in a polyurethane elastomer composition, It is the polyurethane elastomer composition for 2 liquid casting characterized by consisting of BHEB and TMP as a (B) curing agent. This invention is the manufacture method of the polyurethane elastomer which carries out mixed churning of the

molar ratio of the NCO group / active hydrogen group of the (A) component and the (B) component by 0.8-1.2, and is characterized by pouring in and molding into a mold using the polyurethane elastomer composition for 2 liquid casting.

[0005]

[Mode for carrying out the invention] As poly isocyanate which constitutes the polyester system NCO group end prepolymer which is the (A) component of this invention, the nurate denaturation object of HDI, or the urethodione / nurate denaturation object of HDI is used together. As other poly isocyanates, isophorone diisocyanate, xylylene diisocyanate, lysine diisocyanate, tetramethyl xylylene diisocyanate, etc. and these denaturation objects can be used together. These can also be used as independent or two or more sorts of mixture. moreover, the urethodione ring content compound of HDI -- independence -- or it can also use together.

[0006] The nurate denaturation object of HDI which constitutes the (A) component of this invention Hexamethylene di-isocyanate (it abbreviates to HDI hereafter) Or it can obtain by adding a co-catalyst to the polyol adduct of HDI which carried out polyol addition of a part of NCO group of HDI an isocyanuration catalyst and if needed, and performing an isocyanuration reaction to it at about 50-100 degrees C. In this case, 20 or less % of the weight of the NCO group of HDI is made to react with polyol, and the polyol adduct of HDI is obtained. As polyol for obtaining the polyol adduct of HDI, it is the thing of 2-3 whenever [3000 or less molecular weight and organic-functions]. For example, 1, 3-butanediol, dipropylene glycol, 1, 6-hexane glycol, 3-methyl 1,5-pentanediol, neopentyl glycol The (it abbreviates to NPG hereafter) 2, and 2-diethyl 1, 3-propanediol, 2-ethyl 1, 3-hexandiol, 2-n-butyl 2-ethyl 1, 3-propanediol (it abbreviates to 2-BEPG hereafter), etc. polyester polyol, polyether polyol, etc. are mentioned. These can also be used as independent or two or more sorts of mixture.

[0007] As a catalyst for acquiring the denaturation object of HDI, the potassium or sodium salt of a propionic acid, butanoic acid, a valeric acid, a caproic acid, oenanthic acid, a caprylic acid, pelargonic acid, a capric acid, undecylic acid, and these branching fatty acids is mentioned. As a co-catalyst which can be used together with a catalyst, phenol nature hydroxy compounds (a phenol, cresol, etc.), alcoholic hydroxy compounds (ethanol, a cyclohexanol, etc.), or tertiary amine (triethylamine, a methyl piperidine, etc.) can be used. A reaction advances easily by this co-catalyst. The co-catalyst of the amount of catalysts to be used is 0.01 to 0.2 % of the weight 0.001 to 0.25% of the weight to the poly isocyanate. Moreover, a reaction halt agent can also be used. as a halt agent, a phosphoric acid, a sulfuric acid, etc. can be used, for example -- the amount used -- 0.5- of the catalyst equivalent -- it is used 5.0 times.

[0008] After making a part of NCO group of HDI or HDI into a polyol adduct if needed, the isocyanuration of the urethodione / the nurate denaturation object of HDI used for this invention is carried out, and it is acquired. This polyol adduct of HDI is a part of all the NCO

groups (20 or less % of the weight). After considering it as a polyol adduct, isocyanuration is carried out to urethodione-ization. The polyol used when acquiring the nurate denaturation object of HDI can be used for the polyol which can be used here. As an effective catalyst for acquiring the urethodione / nurate denaturation object of HDI, phosphines, such as a triethyl phosphine, a dibutyl ethyl phosphine, a tree n-propyl phosphine, a trioctyl phosphine, and a thoria mill phosphine, are mentioned. A reaction can be performed like isocyanuration. thus, the obtained reaction mixture is unreacted by thin film distillation, for example -- it is obtained by removing HDI. The iso UANU rate annular trimer content of the urethodione / nurate denaturation object of HDI is 11 to 40% of the weight of a ratio to these 20 to 60 % of the weight of urethodione dimer contents. Moreover, this NCO group content is 17 to 25 % of the weight. In addition, the urethodione dimer content and the iso UANU rate annular trimer content were calculated from the calibration curve based on the area percentage of each peak acquired by the gel permeation chromatography by differential refractometer detection.

[0009] Thus, when the nurate denaturation object of HDI, and the urethodione / nurate nature object of HDI make polyol add to HDI, isocyanuration, urethodione-izing, an isocyanuration reaction, etc. come to advance easily. Moreover, by using such poly isocyanate, the compatibility of the whole component for obtaining an elastomer becomes good, and the mold goods which demonstrate the more excellent performance come to be obtained.

[0010] It is that of the compound which made HDI carry out polyol addition and made the isocyanurate ring contain as desirable poly isocyanate used in order to obtain the (A) component of this invention, or the compound which made HDI carry out polyol addition and made the urethodione ring and the isocyanurate ring contain.

[0011] As polyester polyol which constitutes the polyester system isocyanate group end prepolymer which is the (A) component of this invention Ethylene glycol, propylene glycol, 1, 4-butanediol, 1,5-pentanediol, 3-methyl 1,5-pentanediol, 1, 6-hexandiol, neopentyl glycol (it abbreviates to NPG hereafter), One sort or two sorts or more, such as a diethylene glycol, 1, 4-cyclohexane diol, 1, 4-cyclohexane dimethanol, and a deca methylene glycol, A malonic acid, a maleic acid, a succinic acid, an adipic acid, a glutaric acid, a pimelic acid, The polyester polyol from one sort, such as a sebacic acid, oxalic acid, a phthalic acid, isophthalic acid, a terephthalic acid, and hexahydrophthalic acid, or two sorts or more, the poly caprolactone polyol obtained by carrying out ring opening polymerization of the lactone, etc. are mentioned. desirable polyester polyol -- molecular weight 800-3500 -- it is the poly (ethylene horse mackerel PETO) diol, the poly (butylene horse mackerel PETO) diol, the poly (ethylene butylene horse mackerel PETO) diol, etc. which have the hydroxy end group of molecular weight 1000-3000 preferably.

[0012] As for manufacture of the polyester system NCO group end prepolymer which is the (A) component of this invention, an NCO group / hydroxyl-group molar ratio is performed within the

limits of 1.3-10.0. It is 1.6-6.0 preferably. The reaction of the poly isocyanate and polyester polyol can obtain a polyester system NCO group end prepolymer in reaction temperature [of 50-100 degrees C], and reaction-time 2.5 to 6 hours. The NCO group content of this prepolymer is 3.0 to 8.0 % of the weight.

[0013] BHEB and TMP are used as a curing agent of the (B) component of this invention. the rate of an use rate of BHEB and TMP -- 95:5 to 10:90 (molar ratio) -- it is 90:10 to 20:80 (molar ratio) preferably. This ratio affects many properties of elastomers, such as hardness, tensile strength, and a compressive strain. For this reason, the elastomer according to a demand property can be obtained by changing a ratio freely.

[0014] In BHEB and TMP which constitute the (B) component of this invention, a catalyst can be added if needed. As a catalyst, metallic compounds, such as tertiary amine, such as triethylenediamine and dimethylethanolamine, and dibutyltin dilaurate, are mentioned.

[0015] The molar ratio of an NCO group / active hydrogen group of the active hydrogen group concentration of an NCO group and the (B) component to which an urethane prepolymer has the (A) component of this invention and the (B) component is 0.8-1.2. You may use a reaction catalyst, an additive, etc. if needed. Casting pours (A)/(B) mixed liquor into the mold heated beforehand, and is made to construct a bridge primarily at the temperature of 70-160 degrees C. Next, urethane elastomer is obtained, after making a bridge construct secondarily and riping at 100-170 degrees C if needed. The obtained urethane elastomer can especially be used in various fields, for example, is useful to a roll, a tire, a pipe, etc.

[0016]

[Working example] Although an example explains this invention concretely below, this invention is not limited to these examples. The "weight section" and "% of the weight" are shown the "section" in an example, and "%", respectively.

[0017] As a catalyst, 0.1 copy of phenol used for 100 copies of example of reference 1 (synthesis of HDI denaturation object) HDI(s) as 0.1 copy of capric-acid potassium, and a co-catalyst, the isocyanuration reaction was performed to them at 50 degrees C for 5 hours, 0.07 copy of phosphoric acid was added as a halt agent, and the reaction was ended. Next, unreacted HDI was distilled off and the denaturation object of HDI was acquired. They were viscosity 1950cPs / [22.0% of an NCO group content, and] 25 **.

[0018] In addition to [1.0 copies of 2-BEPG(s)] 100 copies of example of reference 2 (synthesis of HDI denaturation object) HDI(s), the reaction was performed at 90 degrees C for 3 hours, and the polyol adduct of HDI was obtained. Next, 0.1 copy of phenol used as 0.1 copy of capric-acid potassium, and a co-catalyst, the isocyanuration reaction was performed at 50 degrees C for 5 hours, 0.07 copy of phosphoric acid was added as a halt agent, and the reaction was ended. Next, unreacted HDI was distilled off and the denaturation object of HDI was acquired. They were viscosity 2850cPs / [21.1% of an NCO group content, and] 25 **.

[0019] In addition to [0.3 copy of TORIBURU phosphine] 300 copies of example of reference 3(synthesis of urethodione / nurate denaturation object of HDI) HDI(s), the reaction was performed at 90 degrees C for 3 hours, 0.33 copy of PARATORUEN sulfonic-acid methyl was added as a halt agent, and the reaction was ended. Next, unreacted HDI was distilled off and the urethodione / nurate denaturation object of HDI were acquired. They were viscosity 100cPs / [22.0% of an NCO group content, and] 25 **. Moreover, they were 43% of the dimer content of HDI, and 31% of the trimer content of HDI.

[0020] It reacted like the example 2 of reference using 300 copies of example of reference 4 (synthesis of urethodione / nurate denaturation object of HDI) HDI(s), 6.4 copies of NPG(s), and 0.4 copy of tributyl phosphine. 0.33 copy of PARATORUEN sulfonic-acid methyl was added as a halt agent, and the reaction was ended. Next, unreacted HDI was distilled off and the urethodione / nurate denaturation object of HDI were acquired. They were viscosity 150cPs / [21.1% of a NCO content, and] 25 **. Moreover, the trimer of HDI of the dimer of HDI was 28% 32%.

[0021] As an example 1 - 2 polyurethane elastomer composition, and manufacture poly isocyanate of an elastomer The elastomer composition which consists of BHEB and TMP as the polyester system NCO group end prepolymer component which consists of the nurate denaturation object and the poly (ethylene horse mackerel PETO) diol (the average molecular weight 1500, hydroxyl value 74.8) of HDI of the example 1 of reference, and a curing agent was obtained.

[0022] As manufacture poly isocyanate of an elastomer, the HDI NURITO denaturation object of the example 1 of reference was taught to the 4 mouth flask on condition of a table 1, and it held at 50 degrees C. Subsequently, the poly (ethylene horse mackerel PETO) diol was made to react on condition of a table 1 under a nitrogen air current, agitating, and the prepolymer (A) with transparence and viscosity was obtained. Thus, after fully agitating until it added BHEB and TMP to the obtained prepolymer (A) as a (B) component and became homogeneity thoroughly, it was whenever [reduced pressure / of 10 or less Torr of vacuum pumps], and degassing was performed until foaming was subsided. After having poured this mixed liquor into the centrifugal briquetting machine preheated at 130 degrees C, performing the primary cure at 130 degrees C for 1 hour and making the obtained tabular polyurethane construct a bridge secondarily at 120 degrees C for 2 hours, it riped for one week at the room temperature further, and the elastomer was obtained. A formula and a result are shown in a table 1.

[0023] As an example 3 - 4 polyurethane elastomer composition, and manufacture poly isocyanate of an elastomer The elastomer composition which consists of BHEB and TMP as the polyester system NCO group end prepolymer component which consists of the nurate denaturation object and the poly (ethylene horse mackerel PETO) diol (the average molecular weight 3000, hydroxyl value 37.4) of HDI of the example 2 of reference, and a curing agent

was obtained.

As manufacture poly isocyanate of an elastomer, the nurate denaturation object of HDI of the example 2 of reference was taught to the 4 mouth flask on condition of a table 1, and it held at 50 degrees C. Subsequently, the poly (ethylene horse mackerel PETO) diol was made to react on condition of a table 1 under a nitrogen air current, agitating, and the prepolymer (A) with transparence and viscosity was obtained. Thus, after fully agitating until it added BHEB and TMP to the obtained prepolymer (A) as a (B) component and became homogeneity thoroughly, it was whenever [reduced pressure / of 10 or less Torr of vacuum pumps], and degassing was performed until foaming was subsided. After having poured this mixed liquor into the centrifugal briquetting machine preheated at 130 degrees C, performing the primary cure at 130 degrees C for 1 hour and making the obtained tabular polyurethane construct a bridge secondarily at 120 degrees C for 2 hours, it riped for one week at the room temperature further, and the elastomer was obtained. A formula and a result are shown in a table 1.

[0024] As an example 5 polyurethane elastomer composition and manufacture poly isocyanate of an elastomer The elastomer composition which consists of BHEB and TMP as the polyester system NCO group end prepolymer component which consists of the nurate denaturation object and the poly (butylene horse mackerel PETO) diol (the average molecular weight 3000, hydroxyl value 37.4) of HDI of the example 2 of reference, and a curing agent was obtained.

As manufacture poly isocyanate of an elastomer, the nurate denaturation object of HDI of the example 2 of reference was taught to the 4 mouth flask on condition of a table 1, and it held at 50 degrees C. Subsequently, the poly (ethylene horse mackerel PETO) diol was made to react on condition of a table 1 under a nitrogen air current, agitating, and the prepolymer (A) with transparence and viscosity was obtained. Thus, after fully agitating until it added BHEB and TMP to the obtained prepolymer (A) as a (B) component and became homogeneity thoroughly, it was whenever [reduced pressure / of 10 or less Torr of vacuum pumps], and degassing was performed until foaming was subsided. After having poured this mixed liquor into the centrifugal briquetting machine preheated at 130 degrees C, performing the primary cure at 130 degrees C for 1 hour and making the obtained tabular polyurethane construct a bridge secondarily at 120 degrees C for 2 hours, it riped for one week at the room temperature further, and the elastomer was obtained. A formula and a result are shown in a table 2.

[0025] As an example 6 - 7 polyurethane elastomer composition, and manufacture poly isocyanate of an elastomer The elastomer composition which consists of BHEB and TMP as the polyester system NCO group end prepolymer component which consists of the urethodione / nurate denaturation object, and the poly (ethylene horse mackerel PETO) diol (the average molecular weight 1500, hydroxyl value 74.8) of HDI of the example 3 of reference, and a curing agent was obtained.

As manufacture poly isocyanate of an elastomer, the urethodione / nurate denaturation object

of HDI of the example 3 of reference were taught to the 4 mouth flask on condition of a table 2, and it held at 50 degrees C. Subsequently, the poly (ethylene horse mackerel PETO) diol was made to react on condition of a table 2 under a nitrogen air current, agitating, and the prepolymer (A) with transparence and viscosity was obtained. Thus, after fully agitating until it added BHEB and TMP to the obtained prepolymer (A) as a (B) component and became homogeneity thoroughly, it was whenever [reduced pressure / of 10 or less Torr of vacuum pumps], and degassing was performed until foaming was subsided. After having poured this mixed liquor into the centrifugal briquetting machine preheated at 130 degrees C, performing the primary cure at 130 degrees C for 1 hour and making the obtained tabular polyurethane construct a bridge secondarily at 120 degrees C for 2 hours, it riped for one week at the room temperature further, and the elastomer was obtained. A formula and a result are shown in a table 2.

[0026] As an example 8 - 9 polyurethane elastomer composition, and manufacture poly isocyanate of an elastomer The elastomer composition which consists of BHEB and TMP as the polyester system NCO group end prepolymer component which consists of the urethodione / nurate denaturation object, and the poly (ethylene horse mackerel PETO) diol (the average molecular weight 3000, hydroxyl value 37.4) of HDI of the example 4 of reference, and a curing agent was obtained.

As manufacture poly isocyanate of an elastomer, the urethodione / nurate denaturation object of HDI of the example 4 of reference were taught to the 4 mouth flask on condition of a table 2, and it held at 50 degrees C. Subsequently, the poly (ethylene horse mackerel PETO) diol was made to react on condition of a table 2 under a nitrogen air current, agitating, and the prepolymer (A) with transparence and viscosity was obtained. Thus, after fully agitating until it added BHEB and TMP to the obtained prepolymer (A) as a (B) component and became homogeneity thoroughly, it was whenever [reduced pressure / of 10 or less Torr of vacuum pumps], and degassing was performed until foaming was subsided. After having poured this mixed liquor into the centrifugal briquetting machine preheated at 130 degrees C, performing the primary cure at 130 degrees C for 1 hour and making the obtained tabular polyurethane construct a bridge secondarily at 120 degrees C for 2 hours, it riped for one week at the room temperature further, and the elastomer was obtained. A formula and a result are shown in a table 2.

[0027] As an example 10 polyurethane elastomer composition and manufacture poly isocyanate of an elastomer The elastomer composition which consists of BHEB and TMP as the polyester system NCO group end prepolymer component which consists of the urethodione / nurate denaturation object, and the poly (butylene horse mackerel PETO) diol (the average molecular weight 3000, hydroxyl value 37.4) of HDI of the example 4 of reference, and a curing agent was obtained.

As manufacture poly isocyanate of an elastomer, the urethodione / nurate denaturation object of HDI of the example 4 of reference were taught to the 4 mouth flask on condition of a table 2, and it held at 50 degrees C. Subsequently, the poly (butylene horse mackerel PETO) diol was made to react on condition of a table 2 under a nitrogen air current, agitating, and the prepolymer (A) with transparence and viscosity was obtained. Thus, after fully agitating until it added BHEB and TMP to the obtained prepolymer (A) as a (B) component and became homogeneity thoroughly, it was whenever [reduced pressure / of 10 or less Torr of vacuum pumps], and degassing was performed until foaming was subsided. After having poured this mixed liquor into the centrifugal briquetting machine preheated at 130 degrees C, performing the primary cure at 130 degrees C for 1 hour and making the obtained tabular polyurethane construct a bridge secondarily at 120 degrees C for 2 hours, it riped for one week at the room temperature further, and the elastomer was obtained. A formula and a result are shown in a table 2.

[0028] As an example 11 polyurethane elastomer composition and manufacture poly isocyanate of an elastomer the urethodione / nurate denaturation object of HDI of the example 3 of reference, and the poly (ethylene butylene horse mackerel PETO) diol (ethylene glycol: -- butylene-glycol = -- 1:1mol) The elastomer composition which consists of BHEB and TMP as the polyester system NCO group end prepolymer component which consists of the average molecular weight 1500 and the hydroxyl value 74.8, and a curing agent was obtained.

As manufacture poly isocyanate of an elastomer, the urethodione / nurate denaturation object of HDI of the example 3 of reference were taught to the 4 mouth flask on condition of a table 2, and it held at 50 degrees C. Subsequently, the poly (ethylene butylene horse mackerel PETO) diol was made to react on condition of a table 2 under a nitrogen air current, agitating, and the prepolymer (A) with transparence and viscosity was obtained. Thus, after fully agitating until it added BHEB and TMP to the obtained prepolymer (A) as a (B) component and became homogeneity thoroughly, it was whenever [reduced pressure / of 10 or less Torr of vacuum pumps], and degassing was performed until foaming was subsided. After having poured this mixed liquor into the centrifugal briquetting machine preheated at 130 degrees C, performing the primary cure at 130 degrees C for 1 hour and making the obtained tabular polyurethane construct a bridge secondarily at 120 degrees C for 2 hours, it riped for one week at the room temperature further, and the elastomer was obtained. A formula is shown in a table 2 and a result is shown in a table 2. A formula and a result are shown in a table 2.

[0029] It taught the 4 mouth flask, using tolylene diisocyanate (it abbreviating to TDI hereafter) as manufacture poly isocyanate of comparative example 1 elastomer, and held at 50 degrees C. Subsequently, the poly (ethylene horse mackerel PETO) diol (the average molecular weight 1500, hydroxyl value 74.8) was made to react on a formula and conditions of a table 3 under a nitrogen air current, agitating, and the prepolymer (A) with transparence and viscosity was

obtained. Thus, after fully agitating until it added the 4 and 4'-methylene screw (2-chloroaniline) (it abbreviates to MOCA hereafter) to the obtained prepolymer (A) as a (B) component and became transparence, it was whenever [reduced pressure / of 10 or less Torr of vacuum pumps], and degassing was performed until foaming was subsided. After having poured this mixed liquor into the centrifugal briquetting machine preheated at 130 degrees C, performing the primary cure at 130 degrees C for 1 hour and making the obtained tabular polyurethane construct a bridge secondarily at 120 degrees C for 2 hours, it riped for one week at the room temperature further, and the elastomer was obtained. A formula and a result are shown in a table 3.

[0030] In the manufacture comparative example 1 of comparative example 2 elastomer, instead of TDI, diphenylmethane diisocyanate Use (it abbreviates to MDI hereafter) and instead of the poly (ethylene horse mackerel PETO) diol (the average molecular weight 1500, hydroxyl value 74.8) The poly (ethylene horse mackerel PETO) diol (the average molecular weight 3000, hydroxyl value 37.4), The elastomer was obtained like the comparative example 1 except having used 1 and 4-butanediol instead of MOCA. A formula and a result are shown in a table 3.

[0031]

[Table 1]

実 施 例		1	2	3	4	5
ブ レ ポ リ マ ー	HDI変性体	53	71	38	54	38
	ポリオール	100	100	100	100	100
	NCO/OHモル比	2.1	2.8	2.9	4.1	2.9
	反 応	温度 (℃)		90	90	90
		時間 (hr)		5	5	5
	NCO (%)	4.0	5.9	3.8	5.6	3.8
樹 脂 化	ブレポリマー	100	100	100	100	100
	硬 化 剤	BHEB		2.8	4.1	2.7
		TMP		2.8	4.1	2.6
	NCO/OHモル比	1.05	1.05	1.06	1.05	1.06
耐熱性		5	5	5	5	5
耐候性		5	5	5	5	5

[0032]

[Table 2]

実 施 例			6	7	8	9	1 0	1 1
ブ レ ポ リ マ ー	H D I 変性体		5 3	5 3	5 5	3 8	3 8	5 3
	ポリオール		1 0 0	1 0 0	1 0 0	1 0 0	1 0 0	1 0 0
	NCO/OHモル比		2.1	2.1	4.2	2.9	2.9	2.1
	反 応	温度（℃）	9 0	9 0	9 0	9 0	9 0	9 0
		時間（hr）	5	5	5	5	5	5
	N C O （％）		4.0	4.0	5.7	3.8	3.8	4.0
樹 脂 化	ブレポリマー		1 0 0	1 0 0	1 0 0	1 0 0	1 0 0	1 0 0
	硬 化 剤	B H E B	2.8	2.8	4.0	2.7	2.7	2.8
		T M P	2.8	2.8	4.0	2.6	2.6	2.8
	NCO/OHモル比		1.05	1.05	1.05	1.06	1.06	1.05
耐熱性			5	5	5	5	5	5
耐候性			5	5	5	5	5	5

[0033]

[Table 3]

比較例		1	2
プレポリマー	T D I	1 0 0	
	M D I		1 0 0
	ポリオール	4 4 9	4 2 0
	NCO/OHモル比	1.9	2.9
	反応	温度 (℃)	8 0
		時間 (hr)	3
	N C O (%)	4.2	4.2
樹脂化	プレポリマー	1 0 0	1 0 0
	M O C A 1, 4 - B D	12.7	4.3
	NCO/OHモル比	1.05	1.05
耐熱性		1	2
耐候性		1	2

[0034] [Explanation of a table]

(1) a heat-resistant sample -- aargh, after heating 120 degrees C within oven for 400 hours, the change of state was observed and it evaluated in five steps.

5th class: -- 4th [which does not have change in the surface] class: -- [thing 1 class:change in which thing 2 class:change which is noticeable although 3 class:change which is not noticeable although change is accepted slightly is slight is a little remarkable / remarkable thing (2) weatherability sunshine UEZAO meter / use and] 400 hours after holding the temperature of black bar flannel at 80-83 degrees C (with no rainfall conditions), the surface discoloration state was observed and it evaluated in five steps.

the 1st class of : with the class [3rd] : a thing of the class [2nd] which is conspicuous although change is slight thing: thing [which has a remarkable change / a little remarkable]

[0035] 5th class: -- 4th [which does not have change in the surface] class: -- it is not conspicuous although change is accepted slightly -- [change]

[Effect of the Invention] Without reducing general physical properties, such as hardness, tensile strength, elongation, and a compressive strain, the polyurethane elastomer of casting workability obtained by this invention is also good, and shows the performance excellent in **,

thermal resistance, weatherability, etc. Thermal resistance, weatherability, etc. which were excellent by making especially the isocyanurate ring of HDI contain are obtained.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-104733

(43) 公開日 平成9年(1997)4月22日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 18/10	NFT		C 0 8 G 18/10	NFT
18/32	NDS		18/32	NDS
18/66	NEX		18/66	NEX
18/79	NFL		18/79	NFL

審査請求 未請求 請求項の数3 FD (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平7-289432

(22) 出願日 平成7年(1995)10月11日

(71) 出願人 000230135

日本ポリウレタン工業株式会社
東京都港区虎ノ門1丁目2番8号

(72) 発明者 安在 浩直

神奈川県横浜市保土ヶ谷区狩場町422-14

(72) 発明者 野村 弘二

神奈川県横浜市保土ヶ谷区狩場町422-14

(72) 発明者 早福 博史

神奈川県藤沢市城南3-1-33

(72) 発明者 和田 八郎

神奈川県横浜市戸塚区平戸3-6

(72) 発明者 小西 伸

神奈川県藤沢市遠藤1893-8

(54) 【発明の名称】 2液注型用ポリウレタンエラストマー組成物、及びポリウレタンエラストマーの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 優れた物理強度と耐候性を有する2液注型用ウレタンエラストマー組成物を提供する。

【解決手段】 ポリイソシアネートとしてHDIのイソシアヌレート環含有変性体、又はHDIのウレトジオン環及びイソシアヌレート環含有変性体を使用し、ポリエステルポリオールとから成るポリエステル系イソシアネート基末端プレポリマー成分と硬化剤として特定のポリオール混合物を用いることを特徴とする2液注型用ウレタンエラストマー組成物である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリウレタンエラストマー組成物において、(A) ポリイソシアネートとしてヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート環含有変性体とポリエステルポリオールとから成るポリエステル系NCO基末端プレポリマー成分、と(B) 硬化剤として1, 4-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼンとトリメチロールアロパン、とから成ることを特徴とする2液注型用ポリウレタンエラストマー組成物。

【請求項2】 ポリウレタンエラストマー組成物において、(A) ポリイソシアネートとしてヘキサメチレンジイソシアネートのウレトジオン環及びイソシアヌレート環含有変性体とポリエステルポリオールとから成るポリエステル系NCO基末端プレポリマー成分、と(B) 硬化剤として1, 4-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼンとトリメチロールアロパン、とから成ることを特徴とする2液注型用ポリウレタンエラストマー組成物。

【請求項3】 請求項1及び2に記載の2液注型用ポリウレタンエラストマー組成物を用い、(A) 成分と(B) 成分のNCO基/活性水素基のモル比を0.8〜1.2で混合攪拌してモールドに注入し、成型すること

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、2液注型用ポリウレタンエラストマー組成物、及びポリウレタンエラストマーの製造方法に関する。更に詳しくは、ポリエステル系イソシアネート基末端プレポリマーと硬化剤として特定のポリオール混合物とから成る2液注型用ポリウレタンエラストマー組成物で、優れた物理強度及び耐候性を有するエラストマーに関するものである。

【0002】

【従来の技術】一般に注型用ポリウレタンエラストマーは、例えばトリレンジイソシアネートとポリオールとを反応させてNCO基末端プレポリマーにした後、硬化剤として4, 4'-メチレンビス(2-クロロアニリン)、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル等を用いている。このような組成を用いて得たポリウレタンエラストマーは、芳香族系のポリイソシアネートのため光による変色があり、一方、硬化剤のアミンは、保管や取扱いが不十分であることによる空気との接触による酸化、また加熱溶融による分解が進み着色度が増し、成形品の色調及び着色度を大きく左右して、用途が制限された。特開平6-306141号公報には、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネートをポリイソシアネートの一部として用い、ポリエーテルポリオールと反応させてNCO基末端プレポリマーにしている。この発明は、作業性の改良と優れた物性を得ることを目的としているが、耐候性の改良までは至っていない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明者等は、従来の注型技術に於いて、耐候性を改善するために鋭意研究を重ねた結果、ポリエステル系NCO基末端プレポリマー用のポリイソシアネートとしてヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート環含有変性体(以下、HDIのヌレート変性体と略す)を用い、又はヘキサメチレンジイソシアネートのウレトジオン環及びイソシアヌレート環含有変性体(以下、HDIのウレトジオン/ヌレート変性体と略す)とポリエステルポリオールとから成るポリエステル系NCO基末端プレポリマー成分、と硬化剤として特定のポリオール混合物を使用することにより、改善できることを見出し本発明に到達した。

【0004】

【課題を解決するための手段】即ち、本発明は、ポリウレタンエラストマー組成物において、(A) ポリイソシアネートとしてHDIのヌレート変性体とポリエステルポリオールとから成るポリエステル系NCO基末端プレポリマー成分、と(B) 硬化剤として1, 4-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン(以下、BHEBと略す)とトリメチロールアロパン(以下、TMPと略す)とから成ることを特徴とする2液注型用ポリウレタンエラストマー組成物である。本発明は、ポリウレタンエラストマー組成物において、(A) ポリイソシアネートとしてHDIのウレトジオン/ヌレート変性体とポリエステルポリオールとから成るポリエステル系イソシアネート基末端プレポリマー成分、と(B) 硬化剤としてBHEBとTMP、とから成ることを特徴とする2液注型用ポリウレタンエラストマー組成物である。本発明は、2液注型用ポリウレタンエラストマー組成物を用い、(A) 成分と(B) 成分のNCO基/活性水素基のモル比を0.8〜1.2で混合攪拌してモールドに注入し、成型すること

【0005】

【発明の実施の形態】本発明の(A) 成分であるポリエステル系NCO基末端プレポリマーを構成するポリイソシアネートとしては、HDIのヌレート変性体、又はHDIのウレトジオン/ヌレート変性体を併用する。その他のポリイソシアネートとしては、イソホロンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート等やこれらの変性体を併用することができる。これらは単独又は2種以上の混合物として用いることもできる。またHDIのウレトジオン環含有化合物を単独、又は併用することもできる。

【0006】本発明の(A) 成分を構成するHDIのヌレート変性体は、ヘキサメチレンジイソシアネート(以下、HDIと略す)又は、HDIのNCO基の一部をポリオール付加させたHDIのポリオール付加体に、イソ

シアヌレート化触媒及び必要に応じて助触媒を加えて約50~100℃でイソシアヌレート化反応を行うことにより得ることができる。この場合、HDIのNCO基の20重量%以下をポリオールと反応させて、HDIのポリオール付加体を得たものである。HDIのポリオール付加体を得るためのポリオールとしては分子量3000以下、官能度2~3のもので、例えば1, 3-ブタンジオール、ジプロピレングリコール、1, 6-ヘキサングリコール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール（以下、NPGと略す）、2, 2-ジエチル-1, 3-プロパンジオール、2-エチル-1, 3-ヘキサングリコール、2-n-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオール（以下、2-BEPGと略す）等やポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール等が挙げられる。これらは単独又は、2種以上の混合物として使用することもできる。

【0007】HDIの変性体を得るための触媒としては、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、ヘプタン酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、ウンデシル酸及びこれらの分岐脂肪酸のカリウム又はナトリウム塩が挙げられる。触媒と併用することのできる助触媒としては、フェノール性ヒドロキシ化合物（フェノール、クレゾール等）、アルコール性ヒドロキシ化合物（エタノール、シクロヘキサノール等）、又は第3級アミン（トリエチルアミン、メチルピペリジン等）類を用いることができる。この助触媒によって反応は容易に進行する。使用する触媒量は、ポリイソシアネートに対して0.001~0.25重量%、助触媒は0.01~0.2重量%である。また反応停止剤を使用することもできる。停止剤としては、例えばリン酸、硫酸等が使用

【0008】本発明に用いられるHDIのウレトジオン/ヌレート変性体は、HDI又は、HDIのNCO基の一部を必要に応じてポリオール付加体とした後イソシアヌレート化させて得られる。このHDIのポリオール付加体は、全NCO基の一部（20重量%以下）をポリオール付加体とした後、ウレトジオン化とイソシアヌレート化したものである。ここに使用できるポリオールは、HDIのヌレート変性体を得るときに使用したポリオールを用いることができる。HDIのウレトジオン/ヌレート変性体を得るための効果的な触媒としては、トリエチルホスフィン、ジブチルエチルホスフィン、トリ-n-プロピルホスフィン、トリオクチルホスフィン、トリアミルホスフィン等のホスフィン類が挙げられる。反応は、イソシアヌレート化と同様にして行うことができる。このようにして得た反応混合物は、例えば薄膜蒸留により未反応HDIを除去することによって得られる。HDIのウレトジオン/ヌレート変性体は、該ウレトジオン二量体含量20~60重量%に対してイソシアヌレート環状三量体含量は11~40重量%の比率である。

またこのNCO基含量は、17~25重量%である。なお、ウレトジオン二量体含量とイソシアヌレート環状三量体含量は、示差屈折計検出によるゲルパーミエーションクロマトグラフィーによって得られる各ピークの面積百分率を基に検量線から求めた。

【0009】このようにHDIのヌレート変性体やHDIのウレトジオン/ヌレート変性体は、HDIにポリオールを付加させることによって、イソシアヌレート化やウレトジオン化及びイソシアヌレート化反応等が容易に進行するようになる。またこのようなポリイソシアネートを、使用することによって、エラストマーを得るための成分全体の相溶性が良くなり、より優れた性能を発揮する成形品が得られるようになる。

【0010】本発明の（A）成分を得るために用いる好ましいポリイソシアネートとしては、HDIにポリオール付加させてイソシアヌレート環を含有させた化合物、又はHDIにポリオール付加させてウレトジオン環及びイソシアヌレート環を含有させた化合物のである。

【0011】本発明の（A）成分であるポリエステル系イソシアネート基末端プレポリマーを構成するポリエステルポリオールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサングリコール（以下、NPGと略す）、ジエチレングリコール、1, 4-シクロヘキサングリコール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、デカメチレングリコール等の1種又は2種以上と、マロン酸、マレイン酸、コハク酸、アジピン酸、グルタル酸、ヒメリン酸、セバシン酸、シュウ酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸等の1種又は2種以上とからのポリエステルポリオール、及びラク톤を開環重合して得られるポリカプロラクトンポリオール等が挙げられる。好ましいポリエステルポリオールは、分子量800~3500好ましくは、分子量1000~3000のヒドロキシ末端基を有するポリ（エチレンアジベート）ジオール、ポリ（ブチレンアジベート）ジオール、ポリ（エチレンブチレンアジベート）ジオール等である。

【0012】本発明の（A）成分であるポリエステル系NCO基末端プレポリマーの製造は、NCO基/水酸基モル比が1.3~10.0の範囲内にて行われる。好ましくは、1.6~6.0である。ポリイソシアネートとポリエステルポリオールとの反応は、反応温度50~100℃、反応時間2.5~6時間でポリエステル系NCO基末端プレポリマーを得ることができる。該プレポリマーのNCO基含量は、3.0~8.0重量%である。

【0013】本発明の（B）成分の硬化剤としては、BHEBとTMPを使用する。BHEBとTMPの使用比率は、95:5から10:90（モル比）、好ましくは90:10から20:80（モル比）である。この比率

は、硬さ、引張り強さ、圧縮歪等エラストマーの諸特性に影響を与える。このため、比率を自由に変えることによって、要求特性に応じたエラストマーを得ることができる。

【0014】本発明の(B)成分を構成するBHEBとTMPには、必要に応じて触媒を添加することができる。触媒としては、トリエチレンジアミン、ジメチルエタノールアミン等の第3級アミン類やジブチルチンジウレート等の金属化合物が挙げられる。

【0015】本発明の(A)成分と(B)成分は、ウレタンプレポリマーの有するNCO基と(B)成分の活性水素基濃度は、NCO基/活性水素基のモル比は0.8~1.2である。必要に応じて反応触媒、添加剤等を用いても良い。注型は(A)/(B)混合液を予め加熱した型に注入し、70~160℃の温度にて一次架橋させる。次に必要に応じて100~170℃で二次架橋させ、熟成した後ウレタンエラストマーが得られる。得られたウレタンエラストマーは、種々の分野で使用でき、例えば特にロール、タイヤ、パイプ等に有用である。

【0016】

【実施例】以下に実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。実施例中の「部」及び「%」はそれぞれ「重量部」、「重量%」を示す。

【0017】参考例1

(HDI変性体の合成) HDI 100部に触媒として、カブリン酸カリウム0.1部及び助触媒としてフェノール0.1部用い、50℃で5時間イソシアヌレート化反応を行い、停止剤としてリン酸を0.07部添加して、反応を終了した。次に未反応のHDIを留去してHDIの変性体を得た。NCO基含量22.0%、粘度1950cPs/25℃であった。

【0018】参考例2

(HDI変性体の合成) HDI 100部に2-BEPG 1.0部加え90℃で3時間反応を行い、HDIのポリオール付加体を得た。次にカブリン酸カリウム0.1部及び助触媒としてフェノール0.1部用い、50℃で5時間イソシアヌレート化反応を行い、停止剤としてリン酸を0.07部添加して、反応を終了した。次に未反応のHDIを留去してHDIの変性体を得た。NCO基含量21.1%、粘度2850cPs/25℃であった。

【0019】参考例3

(HDIのウレトジオン/ヌレート変性体の合成) HDI 300部にトリブチルホスフィン0.3部加え90℃で3時間反応を行い、停止剤としてバトールエンズルホン酸メチル0.33部を添加して、反応を終了した。次に未反応のHDIを留去してHDIのウレトジオン/ヌレート変性体を得た。NCO基含量22.0%、粘度100cPs/25℃であった。またHDIの二量体含量43%、HDIの三量体含量31%であった。

【0020】参考例4

(HDIのウレトジオン/ヌレート変性体の合成) HDI 300部、NPG 6.4部、トリブチルホスフィン0.4部を用いて、参考例2と同様に反応を行った。停止剤としてバトールエンズルホン酸メチル0.33部を添加して、反応を終了した。次に未反応のHDIを留去してHDIのウレトジオン/ヌレート変性体を得た。NCO含量21.1%、粘度150cPs/25℃であった。またHDIの二量体は、32%、HDIの三量体は、28%であった。

【0021】実施例1~2

ポリウレタンエラストマー組成物、及びエラストマーの製造

ポリイソシアネートとして、参考例1のHDIのヌレート変性体とポリ(エチレンアジペート)ジオール(平均分子量1500、水酸基価74.8)とから成るポリエステル系NCO基末端プレポリマー成分と硬化剤としてBHEBとTMPとから成るエラストマー組成物を得た。

20 【0022】エラストマーの製造

ポリイソシアネートとして、参考例1のHDIヌレート変性体を表1の条件で四つ口フラスコに仕込み、50℃に保持した。次いでポリ(エチレンアジペート)ジオールを窒素気流下、攪拌しながら表1の条件で反応させて、透明且つ粘性を持ったプレポリマー(A)を得た。このようにして得たプレポリマー(A)に(B)成分としてBHEBとTMPを加え完全に均一になるまで充分に攪拌した後、真空ポンプ10 Torr以下の減圧度で発泡がおさまるまで脱泡を行った。この混合液を130℃に予熱した遠心成型機に注入し、一次キュアを130℃で1時間行い、得られた板状ポリウレタンを120℃で2時間二次架橋させた後、更に室温で1週間熟成し、エラストマーを得た。処方及び結果を表1に示す。

【0023】実施例3~4

ポリウレタンエラストマー組成物、及びエラストマーの製造

ポリイソシアネートとして、参考例2のHDIのヌレート変性体とポリ(エチレンアジペート)ジオール(平均分子量3000、水酸基価37.4)とから成るポリエステル系NCO基末端プレポリマー成分と硬化剤としてBHEBとTMPとから成るエラストマー組成物を得た。

エラストマーの製造

ポリイソシアネートとして、参考例2のHDIのヌレート変性体を表1の条件で四つ口フラスコに仕込み、50℃に保持した。次いでポリ(エチレンアジペート)ジオールを窒素気流下、攪拌しながら表1の条件で反応させて、透明且つ粘性を持ったプレポリマー(A)を得た。このようにして得たプレポリマー(A)に(B)成分としてBHEBとTMPを加え完全に均一になるまで充分

50

に攪拌した後、真空ポンプ10 Torr以下の減圧度で発泡がおさまるまで脱泡を行った。この混合液を130℃に予熱した遠心成型機に注入し、一次キュアを130℃で1時間行い、得られた板状ポリウレタンを、120℃で2時間二次架橋させた後、更に室温で1週間熟成し、エラストマーを得た。処方及び結果を表1に示す。

【0024】実施例5

ポリウレタンエラストマー組成物、及びエラストマーの製造

ポリイソシアネートとして、参考例2のHDIのヌレート変性体とポリ(ブチレンジベート)ジオール(平均分子量3000、水酸基価37.4)とから成るポリエステル系NCO基末端プレポリマー成分と硬化剤としてBHEBとTMPとから成るエラストマー組成物を得た。

エラストマーの製造

ポリイソシアネートとして、参考例2のHDIのヌレート変性体を表1の条件で四つ口フラスコに仕込み、50℃に保持した。次いでポリ(エチレンジベート)ジオールを窒素気流下、攪拌しながら表1の条件で反応させて、透明且つ粘性を持ったプレポリマー(A)を得た。このようにして得たプレポリマー(A)に(B)成分としてBHEBとTMPを加え完全に均一になるまで充分に攪拌した後、真空ポンプ10 Torr以下の減圧度で発泡がおさまるまで脱泡を行った。この混合液を130℃に予熱した遠心成型機に注入し、一次キュアを130℃で1時間行い、得られた板状ポリウレタンを、120℃で2時間二次架橋させた後、更に室温で1週間熟成し、エラストマーを得た。処方及び結果を表2に示す。

【0025】実施例6～7

ポリウレタンエラストマー組成物、及びエラストマーの製造

ポリイソシアネートとして、参考例3のHDIのウレトジオン/ヌレート変性体とポリ(エチレンジベート)ジオール(平均分子量1500、水酸基価74.8)とから成るポリエステル系NCO基末端プレポリマー成分と硬化剤としてBHEBとTMPとから成るエラストマー組成物を得た。

エラストマーの製造

ポリイソシアネートとして、参考例3のHDIのウレトジオン/ヌレート変性体を表2の条件で四つ口フラスコに仕込み、50℃に保持した。次いでポリ(エチレンジベート)ジオールを窒素気流下、攪拌しながら表2の条件で反応させて、透明且つ粘性を持ったプレポリマー(A)を得た。このようにして得たプレポリマー(A)に(B)成分としてBHEBとTMPを加え完全に均一になるまで充分に攪拌した後、真空ポンプ10 Torr以下の減圧度で発泡がおさまるまで脱泡を行った。この混合液を130℃に予熱した遠心成型機に注入し、一次キュアを130℃で1時間行い、得られた板状ポリウレ

タンを、120℃で2時間二次架橋させた後、更に室温で1週間熟成し、エラストマーを得た。処方及び結果を表2に示す。

【0026】実施例8～9

ポリウレタンエラストマー組成物、及びエラストマーの製造

ポリイソシアネートとして、参考例4のHDIのウレトジオン/ヌレート変性体とポリ(エチレンジベート)ジオール(平均分子量3000、水酸基価37.4)とから成るポリエステル系NCO基末端プレポリマー成分と硬化剤としてBHEBとTMPとから成るエラストマー組成物を得た。

エラストマーの製造

ポリイソシアネートとして、参考例4のHDIのウレトジオン/ヌレート変性体を表2の条件で四つ口フラスコに仕込み、50℃に保持した。次いでポリ(エチレンジベート)ジオールを窒素気流下、攪拌しながら表2の条件で反応させて、透明且つ粘性を持ったプレポリマー(A)を得た。このようにして得たプレポリマー(A)に(B)成分としてBHEBとTMPを加え完全に均一になるまで充分に攪拌した後、真空ポンプ10 Torr以下の減圧度で発泡がおさまるまで脱泡を行った。この混合液を130℃に予熱した遠心成型機に注入し、一次キュアを130℃で1時間行い、得られた板状ポリウレタンを120℃で2時間二次架橋させた後、更に室温で1週間熟成し、エラストマーを得た。処方及び結果を表2に示す。

【0027】実施例10

ポリウレタンエラストマー組成物、及びエラストマーの製造

ポリイソシアネートとして、参考例4のHDIのウレトジオン/ヌレート変性体とポリ(ブチレンジベート)ジオール(平均分子量3000、水酸基価37.4)とから成るポリエステル系NCO基末端プレポリマー成分と硬化剤としてBHEBとTMPとから成るエラストマー組成物を得た。

エラストマーの製造

ポリイソシアネートとして、参考例4のHDIのウレトジオン/ヌレート変性体を表2の条件で四つ口フラスコに仕込み、50℃に保持した。次いでポリ(ブチレンジベート)ジオールを窒素気流下、攪拌しながら表2の条件で反応させて、透明且つ粘性を持ったプレポリマー(A)を得た。このようにして得たプレポリマー(A)に(B)成分としてBHEBとTMPを加え完全に均一になるまで充分に攪拌した後、真空ポンプ10 Torr以下の減圧度で発泡がおさまるまで脱泡を行った。この混合液を130℃に予熱した遠心成型機に注入し、一次キュアを130℃で1時間行い、得られた板状ポリウレタンを120℃で2時間二次架橋させた後、更に室温で1週間熟成し、エラストマーを得た。処方及び結果を表

2に示す。

【0028】実施例11

ポリウレタンエラストマー組成物、及びエラストマーの製造

ポリイソシアネートとして、参考例3のHDIのウレトジオン/ヌレート変性体とポリ(エチレンブチレンアジベート)ジオール(エチレングリコール:ブチレングリコール=1:1モル、平均分子量1500、水酸基価74.8)とから成るポリエステル系NCO基末端プレポリマー成分と硬化剤としてBHEBとTMPとから成る

エラストマー組成物を得た。

エラストマーの製造

ポリイソシアネートとして、参考例3のHDIのウレトジオン/ヌレート変性体を表2の条件で四つ口フラスコに仕込み、50℃に保持した。次いでポリ(エチレンブチレンアジベート)ジオールを窒素気流下、攪拌しながら表2の条件で反応させて、透明且つ粘性を持ったプレポリマー(A)を得た。このようにして得たプレポリマー(A)に(B)成分としてBHEBとTMPを加え完全に均一になるまで充分に攪拌した後、真空ポンプ10 Torr以下の減圧度で発泡がおさまるまで脱泡を行った。この混合液を130℃に予熱した遠心成型機に注入し、一次キュアを130℃で1時間行い、得られた板状ポリウレタンを、120℃で2時間二次架橋させた後、更に室温で1週間熟成し、エラストマーを得た。処方及び結果を表2に示す。

【0029】比較例1

エラストマーの製造

ポリイソシアネートとして、トリレンジイソシアネート(以下、TDIと略す)を用い四つ口フラスコに仕込み、50℃に保持した。次いでポリ(エチレンアジベート)ジオール(平均分子量1500、水酸基価74.8)を窒素気流下、攪拌しながら表3の処方と条件で反応させて、透明且つ粘性を持ったプレポリマー(A)を得た。このようにして得たプレポリマー(A)に(B)成分として4,4'-メチレンビス(2-クロロアニリン)(以下、MOCAと略す)を加えて透明になるまで十分に攪拌した後、真空ポンプ10 Torr以下の減圧度で発泡がおさまるまで脱泡を行った。この混合液を130℃に予熱した遠心成型機に注入し、一次キュアを130℃で1時間行い、得られた板状ポリウレタンを120℃で2時間二次架橋させた後、更に室温で1週間熟成し、エラストマーを得た。処方及び結果を表3に示す。

【0030】比較例2

エラストマーの製造

比較例1に於いて、TDIの代わりにジフェニルメタンジイソシアネート(以下、MDIと略す)を用い、ポリ(エチレンアジベート)ジオール(平均分子量1500、水酸基価74.8)の代わりにポリ(エチレンアジベート)ジオール(平均分子量3000、水酸基価37.4)、MOCAの代わりに1,4-ブタンジオールを用いた以外は、比較例1と同様にしてエラストマーを得た。処方及び結果を表3に示す。

【0031】

【表1】

実 施 例			1	2	3	4	5
プレ ポリ マー	HDI変性体		53	71	38	54	38
	ポリオール		100	100	100	100	100
	NCO/OHモル比		2.1	2.8	2.9	4.1	2.9
	反 応	温度 (℃)	90	90	90	90	90
		時間 (hr)	5	5	5	5	5
	NCO (%)		4.0	5.9	3.8	5.6	3.8
樹 脂 化	プレポリマー		100	100	100	100	100
	硬 化 剤	BHEB	2.8	4.1	2.7	3.9	2.7
		TMP	2.8	4.1	2.6	3.9	2.6
	NCO/OHモル比		1.05	1.05	1.06	1.05	1.05
耐熱性			5	5	5	5	5
耐候性			5	5	5	5	5

【0032】

* * 【表2】

実施例		6	7	8	9	10	11
プレポリマー	HDI変性体	53	53	55	38	38	53
	ポリオール	100	100	100	100	100	100
	NCO/OHモル比	2.1	2.1	4.2	2.9	2.9	2.1
	反応温度 (℃)	90	90	90	90	90	90
	反応時間 (hr)	5	5	5	5	5	5
	NCO (%)	4.0	4.0	5.7	3.8	3.8	4.0
樹脂化	プレポリマー	100	100	100	100	100	100
	硬化剤 BHEB	2.8	2.8	4.0	2.7	2.7	2.8
	硬化剤 TMP	2.8	2.8	4.0	2.6	2.6	2.8
	NCO/OHモル比	1.05	1.05	1.05	1.06	1.06	1.05
耐熱性		5	5	5	5	5	5
耐候性		5	5	5	5	5	5

【0033】

【表3】

比較例		1	2
プレポリマー	TDI	100	
	MDI		100
	ポリオール	449	420
	NCO/OHモル比	1.9	2.9
	反応温度 (°C)	80	80
	反応時間 (hr)	3	3
	NCO (%)	4.2	4.2
樹脂化	プレポリマー	100	100
	MOCA 1, 4-BD	12.7	4.3
	NCO/OHモル比	1.05	1.05
耐熱性		1	2
耐候性		1	2

【0034】〔表の説明〕

(1) 耐熱性

試料をギャーオープン内で120℃、400時間加熱したのち、状態変化を観察して5段階で評価した。

5級：表面に全く変化がない

4級：変化が僅かに認められるが目立たない

3級：変化が僅かであるが目立つもの

2級：変化がやや顕著なもの

1級：変化が著しいもの

10 (2) 耐候性

サンシャインウエザオメーターを使用し、ブラックパネルの温度を80～83℃に保持して400時間後（降雨条件なし）表面の変色状態を観察して5段階で評価した。

5級：表面に全く変化がない

4級：変化が僅かに認められるが目立たない

3級：変化が僅かであるが目立つもの

2級：変化がやや顕著なもの

1級：変化が著しいもの

20 【0035】

【発明の効果】本発明によって得られたポリウレタンエラストマーは硬さ、引張強さ、伸び、圧縮ひずみ等の一般的な物理特性を低下させることなく、注型作業性も良好であり、耐熱性、耐候性等に優れた性能を示す。特にHDIのイソシアヌレート環を含有させることにより優れた耐熱性、耐候性等が得られる。